

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-268041

(P2003-268041A)

(43) 公開日 平成15年9月25日 (2003.9.25)

(51) Int.Cl.⁷
C 08 F 36/04
B 29 C 35/02
B 60 C 1/00
C 08 F 2/42
C 08 K 3/04

識別記号

F I
C 08 F 36/04
B 29 C 35/02
B 60 C 1/00
C 08 F 2/42
C 08 K 3/04

テマコード* (参考)
4 F 203
4 J 002
Z 4 J 011
4 J 100

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-73037(P2002-73037)

(22) 出願日 平成14年3月15日 (2002.3.15)

(71) 出願人 000229117
日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 唐渡 豪

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74) 代理人 100070792

弁理士 内田 幸男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジエン系ゴム、その製造方法、ならびにゴム組成物、その製造方法および架橋物

(57) 【要約】

【課題】 良好的な加工性を維持したまま、優れた引張強度および耐摩耗性を有するゴム架橋物を与えることができるジエン系ゴム組成物を提供する。

【解決手段】 重量平均分子量M_wが100,000～3,000,000であり、M_wと数平均分子量M_nとの比M_w/M_nが1.30～2.50であり、かつ、M_wとピークトップ分子量M_pとの比M_w/M_pが0.70～1.30であるジエン系ゴム(A)に、M_wが2,000～90,000であるジエン系ゴム(B)および/またはゴム用伸展油を配合してなるゴム組成物。ジエン系ゴム(A)は、炭化水素溶媒中でリビング重合を行い、転化率が5～98%の間に反応停止剤を添加して、重合開始時に存在する重合活性末端の10～90モル%を失活させ、最後に、反応停止剤を追加して、反応を完全に停止することにより製造される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで分析されるポリスチレン換算重量平均分子量M_wが100,000～3,000,000であり、重量平均分子量M_wと数平均分子量M_nとの比M_w/M_nが1.30～2.50であり、かつ、重量平均分子量M_wとピクトップ分子量M_pとの比M_w/M_pが0.70～1.30である、共役ジエン単量体の単独重合体または共役ジエン単量体と共重合可能な単量体との共重合体からなるジエン系ゴム(A)。

【請求項2】 炭化水素溶媒中で共役ジエン単量体を単独で、または共役ジエン単量体とこれと共重合可能な他の単量体などを、リビング重合し、重合転化率が5%～98%の間に重合反応停止剤を添加して、重合開始時に存在する重合活性末端の10モル%～90モル%を失活させ、さらに、重合転化率が実質的に100%に達した後に重合反応停止剤を添加して、重合反応を完全に停止することを特徴とする、請求項1記載のジエン系ゴム(A)の製造方法。

【請求項3】 請求項1記載のジエン系ゴム(A)と、該ジエン系ゴム(A)100重量部に対して、10～20重量部の補強剤を含むゴム組成物。

【請求項4】 請求項1記載のジエン系ゴム(A)と、ポリスチレン換算重量平均分子量が2,000～90,000である、共役ジエン単量体の単独重合体または共役ジエン単量体とこれと共重合可能な単量体との共重合体からなるジエン系ゴム(B)をジエン系ゴム(A)100重量部に対して5重量部以上、および/またはゴム用伸展油をジエン系ゴム(A)100重量部に対して5重量部以上含み、ジエン系ゴム(B)とゴム用伸展油との和が200重量部以下であるゴム組成物。

【請求項5】 ジエン系ゴム(A)と、ジエン系ゴム(B)および/またはゴム用伸展油とに加えて、さらに、ジエン系ゴム(A)およびジエン系ゴム(B)以外のジエン単位含有ゴム(C)を、ジエン系ゴム(A)100重量部に対して500重量部以下含む請求項4記載のゴム組成物。

【請求項6】 ジエン系ゴム(A)と、ジエン系ゴム(B)および/またはジエン単位含有ゴム(C)との合計100重量部に対して、さらに、10～200重量部の補強剤を含む請求項4または請求項5記載のゴム組成物。

【請求項7】 請求項1記載のジエン系ゴム(A)を含むゴム溶液と、ポリスチレン換算重量平均分子量が2,000～90,000である、共役ジエン単量体の単独重合体または共役ジエン単量体とこれと共重合可能な単量体との共重合体からなるジエン系ゴム(B)を含むゴム溶液、および/またはゴム用伸展油とを、溶液状態で攪拌混合し、次いで、スチームストリッピングで溶媒を除去することを特徴とする請求項4記載のゴム組成物の

【特許請求の範囲】

【請求項8】 請求項3～6のいずれかに記載のゴム組成物を架橋してなる架橋物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、良好な加工性を有するジエン系ゴムであって、良好な引張強度および耐摩耗性を有するゴム架橋物を与えることができるジエン系ゴム、および該ジエン系ゴムを含む組成物に関する。さらに、本発明は、そのようなジエン系ゴムおよび組成物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 高性能タイヤには引張強度および耐摩耗性に優れたゴムが要求されるため、高分子量のゴムを用い、かつ多量の補強剤を充填することが行われている。しかしながら、高分子量のゴムはムーニー粘度が高く加工性に劣るため、補強剤が均一に分散せず、多量の補強剤を充填するには混練に多大な動力を要し、混練時間も長くなるという問題を抱えている。従って、高性能タイヤ用ゴム材料には、良好な加工性と、引張強度および耐摩耗性を両立させることが大きな課題とされている。

【0003】 特公平5-74614号公報には、炭化水素溶媒中で有機リチウム化合物を開始剤とする重合反応により得られる低分子量芳香族ビニル・ジエン共重合体とスチレン・ブタジエン共重合体ゴムとからなる良好な機械的強度および耐摩耗性を有するゴム組成物が記載されている。特開平6-65418号公報には、アニオンリビング低分子量芳香族ビニル・ジエン共重合体のN-置換アミノ化合物による変性物と、スチレン・ブタジエン共重合体ゴムとからなる良好な機械的強度および耐摩耗性を有するゴム組成物が記載されている。また、特開平6-200075号公報には、天然ゴムおよび/またはポリイソブレンゴムなどに特定のカーボンブラックと、液状ポリブタジエン、液状ポリイソブレンまたは液状スチレン-ブタジエン共重合体ゴムとを配合してなる、発熱性と耐摩耗性に優れたゴム組成物が提案されている。しかしながら、上記のゴム組成物は、いずれも、良好な加工性と、引張強度および耐摩耗性とを十分両立させるには到っていない。

【0004】 また、特開平6-278410号公報には、原料ゴムに低分子量ジエン系ポリマーを配合してなるゴム組成物を用いてキャップトレッドを構成したタイヤが提案されている。このタイヤは、タイヤトレッド部の経時的变化が抑制され耐摩耗性に優るとされているが、その耐摩耗性は未だ十分ではない。

【0005】 特公平6-86500号公報には、共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物を炭化水素溶媒中でルイス塩基存在下に有機リチウム開始剤を用いて重合し、重合反応終了後、重合活性末端失活剤を加え、さらに、共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物の残量、炭化水

素溶媒およびルイス塩基を加えて重合を行ない、共役ジオレフィン部の平均ビニル結合含量が50重量%以上、分子量100,000未満の成分の含有量が5~30重量%であり、該成分のビニル結合含量が50重量%未満であり、ムーニー粘度(ML₁₊₄、100℃)が30~100であり、分枝状重合体を30重量%以上含む共役ジオレフィン系重合体の製造方法が記載されている。しかしながら、この方法では、十分に制御された条件下に重合することが著しく困難であり、また、生産性が低い。加えて、得られる共役ジオレフィン系重合体は、機械的強度と加工性に優るとされているが、引張強度と耐摩耗性は未だ十分ではない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、良好な加工性を有するジエン系ゴムであって、良好な引張強度および耐摩耗性を有するゴム架橋物を与えることができるジエン系ゴム、および該ジエン系ゴムを含む組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、上記のジエン系ゴム、および該ジエン系ゴムを含む組成物の工業的に有利な製造方法を提供することにある。さらに他の目的は、良好な引張強度および耐摩耗性を有するジエン系ゴム架橋物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記従来技術が有する課題を解決すべく鋭意検討の結果、特定の分子量分布を有するジエン系ゴムは、良好な加工性を維持したまま、良好な引張強度および耐摩耗性を有するゴム架橋物を与えることを見出し、この知見に基づき本発明を完成するに至った。

【0008】かくして、本発明によれば、以下に示すジエン系ゴム(A)、その製造方法、ジエン系ゴム(A)を含むゴム組成物、該ゴム組成物の製造方法、および該ゴム組成物の架橋物が提供される。

(1) ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で分析されるポリスチレン換算重量平均分子量M_wが100,000~3,000,000であり、重量平均分子量M_wと数平均分子量M_nとの比M_w/M_nが1.30~2.50であり、かつ、重量平均分子量M_wとビーカップ分子量M_pとの比M_w/M_pが0.70~1.30である、共役ジエン単量体の単独重合体または共役ジエン単量体と共重合可能な単量体との共重合体からなるジエン系ゴム(A)。

【0009】(2) 炭化水素溶媒中で共役ジエン単量体を単独で、または共役ジエン単量体とこれと共に重合可能な他の単量体とを、リビング重合し、重合転化率が5%~98%の間に重合反応停止剤を添加して、重合開始時に存在する重合活性末端の10モル%~90モル%を活性させ、さらに、重合転化率が実質的に100%に達した後に重合反応停止剤を添加して、重合反応を完全に停止することを特徴とする、上記ジエン系ゴム(A)の製

造方法。

(3) 上記ジエン系ゴム(A)と、該ジエン系ゴム

(A) 100重量部に対して、補強剤10~200重量部を含むゴム組成物。

【0010】(4) 上記ジエン系ゴム(A)と、該ジエン系ゴム(A) 100重量部に対して、ポリスチレン換算重量平均分子量が2,000~90,000である、共役ジエン単量体の単独重合体または共役ジエン単量体と共に重合可能な単量体との共重合体からなるジエン系ゴム

(B) 5重量部以上および/またはゴム用伸展油5重量部以上を含み、ジエン系ゴム(B)とゴム用伸展油との和が200重量部以下であるゴム組成物。

(5) 上記ジエン系ゴム(A)と、上記ジエン系ゴム(B)および/または上記ゴム用伸展油とに加えて、さらに、ジエン系ゴム(A)およびジエン系ゴム(B)以外のジエン単量体含有ゴム(C)を、ジエン系ゴム(A) 100重量部に対して500重量部以下含む上記(4)記載のゴム組成物。

(6) 上記ジエン系ゴム(A)と、上記ジエン系ゴム(B)および/または上記ジエン単量体含有ゴム(C)との合計100重量部に対して、さらに、10~200重量部の補強剤を含む上記(4)または(5)記載のゴム組成物。

【0011】(7) 上記ジエン系ゴム(A)を含む重合反応停止後のゴム溶液と、ポリスチレン換算重量平均分子量が2,000~90,000である上記ジエン系ゴム(B)を含む重合反応停止後のゴム溶液、および/またはゴム用伸展油の中から選ばれた少なくとも一種とを、溶液状態で攪拌混合し、次いで、スチームストリッピングで溶媒を除去することを特徴とする、上記(4)記載のゴム組成物の製造方法。

(8) 上記(3)~(6)のいずれかに記載のゴム組成物を架橋してなる架橋物。

【0012】

【発明の実施の形態】ジエン系ゴム(A)

本発明のジエン系ゴム(A)は、共役ジエン単量体の単独重合体または共役ジエン単量体とこれと共に重合可能な他の単量体との共重合体である。共役ジエン単量体としては、例えば、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、1,3-ベンタジエンなどが挙げられる。これらの中でも、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエンが好ましく、1,3-ブタジエンが特に好ましい。これらの共役ジエン単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。共役ジエン単量体の量は、ジエン系ゴムを構成する単量体総量の40重量%以上、好ましくは50~95重量%、より好ましくは60~90重量%である。

【0013】共役ジエン単量体と共に重合可能な単量体

は、特に限定されない。例えば、アミノ基含有ビニル単量体、ピリジル基含有ビニル単量体、アルコキシル基含有ビニル単量体、芳香族ビニル単量体などが挙げられる。中でも芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、4- t -ブチルスチレン、5- t -ブチル-2-メチルスチレン、N,N-ジメチルアミノエチルスチレン、N,N-ジエチルアミノエチルスチレンなどを挙げることができる。これらの中でも、スチレンが特に好ましい。これらの共重合可能な単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いられる。共重合体中の共重合可能な単量体単位の割合は、単量体単位の総量に対して60重量%以下、好ましくは5~50重量%、より好ましくは10~40重量%である。

【0014】ジエン系ゴム(A)を構成する共役ジエン単量体のビニル結合単位量(1,2-ビニル結合した単位および3,4-ビニル結合した単位の和)は、通常、共役ジエン単量体の総量に対して5モル%以上、好ましくは20~80モル%、より好ましくは30~70モル%である。

【0015】本発明のジエン系ゴム(A)は、ゲルパーキューションクロマトグラフィー(GPC)で分析されるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「M_w」と略記することがある)が100,000~3,000,000、好ましくは300,000~2,000,000、より好ましくは600,000~1,500,000のものである。M_wが低すぎると引張強度および耐摩耗性に劣る。逆に、M_wが高すぎると混練加工性に劣る。混練加工性に劣ると、補強剤の分散性が低下するので、やはり十分な引張強度および耐摩耗性が得られない。

【0016】本発明のジエン系ゴム(A)は、特定の分子量分布によって特徴づけられる。すなわち、GPCで分析されるポリスチレン換算重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(以下、「M_n」と略記することがある)との比M_w/M_nが1.30~2.50であり、かつ、M_wとピークトップ分子量(以下、「M_p」と略記することがある)との比M_w/M_pが0.70~1.30である。なお、GPC分析において複数の分子量ピークが観察される場合は、本発明におけるM_pは、最も高さの高いピークの位置の分子量を意味する。M_wとM_nとの比(M_w/M_n)は、好ましくは1.45~2.40、より好ましくは1.60~2.30である。M_w/M_nが小さすぎると、混練加工性と耐摩耗性に劣る。逆に、M_w/M_nが大きすぎると、引張強度および耐摩耗性に劣る。M_wとM_pとの比(M_w/M_p)は、好ましくは0.75~1.20、より好ましくは0.80~1.10である。M_w/M_pが小さすぎると、引張強度に劣る。逆

に、M_w/M_pが大きすぎると、引張強度および耐摩耗性の両者が劣る。

【0017】本発明のジエン系ゴム(A)は、以下の方法により製造できる。通常、共役ジエン単量体を単独で、または共役ジエン単量体とこれと共重合可能な他の単量体とを、炭化水素溶媒中、極性化合物の存在下に有機活性金属を開始剤として用いリビング重合する。このリビング重合工程で用いられる炭化水素溶媒としては、n-ブタン、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、イソオクタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペニタンなどの環式炭化水素、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素などが挙げられる。中でも、n-ブタン、n-ヘキサン、シクロヘキサンが好ましい。炭化水素溶媒の使用量は特に限定されないが、単量体濃度が1~50重量%になるように用いることが好ましい。

【0018】有機活性金属としては、有機アルカリ金属が好ましく用いられる。有機アルカリ金属としては、有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物、有機カリウム化合物などが挙げられる。また、これらの有機アルカリ金属とアミノ基含有単量体との付加物や、有機アルカリ金属アミドなどの窒素原子を含む有機アルカリ金属を開始剤として用いてもよい。中でも、有機モノリチウム化合物や多官能性有機リチウム化合物などの有機リチウム化合物が好ましく、有機モノリチウム化合物が特に好ましい。有機活性金属の使用量は、要求される生成重合体の分子量によって適宜選択されるが、単量体100g当たり0.1~30ミリモルが好ましい。

【0019】極性化合物としては、エーテル化合物、三級アミン、アルカリ金属アルコキシド、ホスフィン化合物などが挙げられ、エーテル類と三級アミンが好ましい。極性化合物の使用量は、開始剤として用いる有機活性金属1モルに対し、好ましくは0.01~100モル、より好ましくは0.2~50モル、特に好ましくは0.4~30モルである。極性化合物の使用量が少なすぎると、共役ジエン結合部分のビニル結合割合を十分に高くすることができず、また、多すぎてもビニル結合割合は大きくなり難い。

【0020】本発明のジエン系ゴム(A)の製造においては、重合反応停止剤を添加する時期および量が重要である。すなわち、重合転化率が5%~98%の間に重合反応停止剤を添加して(以下、この添加を「途中添加」ということがある)、重合開始時に存在する重合活性末端の10モル%~90モル%を失活させ、さらに、重合転化率が実質的に100%に達した後に重合反応停止剤を添加して(以下、この添加を「最終添加」ということがある)、重合反応を完全に停止する。重合反応停止剤の途中添加の時期は、重合転化率が5%~98%の間、好ましくは10%~95%の間、より好ましくは15%~90%の間である。重合転化率がこの範囲より低くて

も高くとも、重合の制御が困難となる。重合反応停止剤の途中添加量は、重合開始時に存在する重合活性末端の10モル%～90モル%、好ましくは13モル%～70モル%、より好ましくは15モル%～50モル%を失活させる程度とする。途中添加量が少ないと、生成するジエン系ゴムは混練加工性に劣る。途中添加量が多いと重合制御が難しく、重合反応が完全に終了するまでの時間がかかり好ましくない。

【0021】重合反応の重合転化率5%から98%の間における重合反応停止剤の途中添加は、連続的に行なつてもよく、間欠的に行なつてもよいが、連続的添加が好ましい。重合反応は、好ましくは-78～150℃の範囲で、回分式または連続式などの重合様式で行われる。連続式重合において、重合転化率5%から98%の間で重合反応停止剤を連続的に添加するには、重合転化率が5%から98%の間の所定の転化率に保持された重合反応器と、重合転化率が実質的に100%に達した後に重合反応停止剤を最終添加する重合反応器はそれぞれ別にして行なうことが好ましい。また、連続式重合において重合反応停止剤を間欠的に途中添加するには、反応器はそれぞれ別にして行なうことが好ましい。回分式重合においては、重合転化率が実質的に100%に達した後に重合反応停止剤を最終添加する反応器を別にしても同一にしてもよい。停止反応における反応温度および反応時間は、広範囲に選択できるが、好ましくは15～120℃、1秒～10時間である。

【0022】重合転化率が5%～98%の間、および重合転化率が実質的に100%に達した後に添加する重合反応停止剤としては、ジエン系单量体の重合反応に常用される水、ならびにメタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、1,2-ブタジエンなどのアレン類、および1-ブチルなどのアセチレン類を用いることができる。また、重合体末端に極性基を導入できる重合反応停止剤でもよく、そのような重合反応停止剤としては、錫原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子などを含む官能基を有するものが好ましい。

【0023】錫原子を含む停止剤の具体例としては、トリメチルモノクロル錫、トリフェニルモノクロル錫などが挙げられる。窒素原子を含む停止剤の具体例としては、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドなどのN,N-ジ置換アミノアルキルアクリルアミド化合物またはN,N-ジ置換アミノアルキルメタクリルアミド化合物；4-ビニルピリジンなどのピリジル基を有するビニル化合物；N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、N-フェニル-2-ピロリドン、N-メチル-ε-カプロラクタムなどのN-置換環状アミド類；1,3-ジメチルエチレン尿素、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノンなどのN-置換環状尿素類；4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,

4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどのN-置換アミノケトン類；4-N,N-ジメチルアミノベンズアルデヒドなどのN-置換アミノアルデヒド類；ジシクロヘキシルカルボジイミドなどのN-置換カルボジイミド類；N-エチルエチリデンイミン、N-メチルベンジリデンイミンなどのシップ塩基類；2,4-トリアレンジイソシアネートなどの芳香族イソシアネート類、およびその重合物などが挙げられる。これらの中でも、N,N-ジ置換アミノアルキルアクリルアミド化合物、N-置換環状アミド類、N-置換環状尿素類、N-置換アミノケトン類が好ましい。具体的には、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N-メチル-ε-カプロラクタム、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンが特に好ましい。

【0024】酸素原子を含む停止剤の具体例としては、トリフェノキシクロロシラン、メチルトリフェノキシシランなどが挙げられる。硫黄原子を含む停止剤の具体例としては、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラサルファイド、ビス(トリブトキシシリルプロピル)テトラサルファイドなどが挙げられる。

【0025】ジエン系ゴム(A)は、重合体鎖の末端に極性基を有する末端変性ジエン系ゴムであってもよい。ジエン系ゴム(A)を末端変性ジエン系ゴムとするには、上記の官能基を有する停止剤を用いて重合反応を停止すればよい。また、重合転化率が実質的に100%に達した後、重合反応停止剤の最終添加に先立って、極性基を含有する单量体を活性重合体(有機活性金属と結合している重合体鎖末端を有する)と反応させることによつても、末端変性ジエン系ゴムを得ることができる。極性基を含有する单量体としては、N,N-ジメチルアミノエチルスチレン、N,N-ジエチルアミノエチルスチレンなどのN,N-ジ置換アミノ芳香族ビニル化合物が好ましく用いられる。

【0026】さらに、前記のように窒素原子を含む有機アルカリ金属を開始剤として用いて重合開始端に極性基を導入することでも、末端変性ジエン系ゴムを得ることができる。末端の極性基を、さらに他の極性基に変換してもよい。例えば、重合体鎖に第三級アミノ基が導入されている場合、四級化剤で処理し、第三級アミノ基を第四級アミノ基に変えてよい。そのような四級化剤としては、硝酸アルキル、アルキル硫酸カリウム、ジアルキル硫酸、アリールスルホン酸アルキルエステル、ハログン化アルキル、金属ハログン化物などが挙げられる。

【0027】変性率(全重合体中の末端に極性基を有する重合体分子の割合)は、好ましくは、重合開始時に存在する重合活性末端に対し10～100モル%である。変性率は、GPCの示差屈折計で測定した示差屈折率(RI)に対する紫外可視分光光度計で測定した吸収強度(UV)の割合(UV/RI)を求め、予め作成した

検量線によって決定することができる。末端変性による変性率が大きいほど、一般的に、ウェットグリップ性、低発熱性が改善される。

【0028】ジエン系ゴム(A)は、カップリング型ジエン系ゴムであってもよい。すなわち、上記のように重合反応停止剤の最終添加に先立って、活性重合体(有機活性金属と結合している重合体鎖末端を有する)にカップリング剤を反応させて得られるカップリング型ジエン系ゴムであってもよい。重合反応停止工程前に、有機活性金属と結合している重合体鎖末端をカップリング剤と反応させることにより、カップリング剤を介して複数の重合体分子の重合体鎖がその末端に位置する有機活性結合部位で結合し、カップリング型ジエン系ゴムとなる。

【0029】使用するカップリング剤は、カップリング型ジエン系ゴムを生成できるものであれば特に限定されず、その具体例としては、四塩化錫などの錫系カップリング剤、四塩化ケイ素、テトラメトキシシラン、ジフェノキシジクロロシラン、変性シリコーンなどのケイ素系カップリング剤、不飽和ニトロル系カップリング剤、エステル系カップリング剤、ハライド系カップリング剤、リン系カップリング剤、テトラグリシル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、エポキシ化亜麻仁油などのエポキシ系カップリング剤、イソシアネート系カップリング剤などを挙げることができる。これらのカップリング剤は、それぞれ単独で、あるいは二種以上を組み合わせて使用することができる。

【0030】カップリング剤の使用量は、要求される重量平均分子量やカップリング率、カップリング剤の反応性などに応じて適宜選択することができるが、有機活性金属に対して、0.1～1.0当量が好ましい。カップリング反応は、好ましくは、0～150℃で、0.5～2.0時間の反応条件で行われる。カップリング率は、適宜選択することができるが、好ましくは、有機活性金属と結合している重合体鎖の10～100%である。カップリング率は、カップリング反応の前後にGPCにより示差屈折計で測定したピークについて、カップリング反応前のピークと同一位置のカップリング反応後のピークの面積と、それよりも高分子量のカップリング反応後のピークの面積との比率から求めることができる。

【0031】反応停止工程後の重合反応液に、必要に応じて、配合剤を添加してもよく、次工程で溶媒除去や乾燥の工程で重合体が加熱される場合は、特にフェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤などの老化防止剤をこの工程で添加することが好ましい。老化防止剤の添加量は、その種類などに応じて決めればよい。

【0032】ジエン系ゴムの回収方法は特に限定されない。例えば、重合系から加熱などにより溶媒を直接乾燥して除去する直接乾燥方法；ジエン系ゴムを溶解しない溶媒中に重合系を注ぎ込み、ジエン系ゴムを析出させ、濾別などにより回収し、乾燥して溶媒を除去する方法；

重合系に高温のスチームを吹き込み、溶媒を除去すると共に、スチームが冷却された水中にジエン系ゴムをクラム状に析出させ、濾別などにより回収し、乾燥して水分を除去する方法；などがある。また、これらの方法で金属残渣などの不純物が十分に除去できない場合は、ジエン系ゴムの良溶媒に溶解し、貧溶媒中で析出させる処理を繰り返して洗浄して、ジエン系ゴムを回収してもよい。

【0033】特に、溶媒をスチームストリッピングによって除去し、クラム状で水中に分散したスラリーとし、その後乾燥する方法が好ましい。スチームストリッピングの具体的な処理方法は、従来知られている方法のいずれか適当な方法をとればよく、特に制限はない。スチームストリッピングを行う場合は、分散剤や凝固助剤などをスチームストリッピングの処理前に重合系に添加するか、あるいは、ストリッピングに用いる水に添加しておいて、高温のスチームと共に重合系中に吹き込むことが好ましい。

【0034】分散剤としては、非イオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤などの界面活性剤が用いられる。中でも、エチレンオキサイドとポリブロピレンオキサイドとのブロック共重合体などなどの非イオン界面活性剤が好ましい。これらの分散剤は、ストリッピングに用いる水に対して、好ましくは0.1～3000ppmになるように添加される。これらの分散剤に加えて、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、スズなどの金属の水溶性塩を凝固助剤として併用することもできる。

【0035】水中に分散したクラム状のジエン系ゴムの濃度は、ストリッピングに用いる水に対して、好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは0.5重量%以上、特に好ましくは1重量%以上、好ましくは20重量%以下、より好ましくは15重量%以下、特に好ましくは10重量%以下である。この範囲であれば、操作上の支障をきたすことなく、良好な粒径を有するクラム状のジエン系ゴムを得ることができる。

【0036】水分を含むクラム状ジエン系ゴムは、含水率が1～30重量%になるまで脱水することが好ましい。脱水するには、ロール、バンパリー式脱水機、スクリュー押出式脱水機などの圧縮水絞機を用いることができる。脱水後、残留している水分を乾燥除去してジエン系ゴムを回収する。乾燥には、スクリュー型押出機や、ニーダー型乾燥機、エキスパンダー乾燥機、熱風乾燥機などの乾燥機を用いればよい。

【0037】ジエン系ゴム(A)を含むゴム組成物

本発明のジエン系ゴム(A)は、補強剤を配合したゴム組成物として用いることができる。また、本発明のジエン系ゴム(A)に、ポリスチレン換算重量平均分子量が2,000～90,000であるジエン系ゴム(B)および/またはゴム用伸展油を配合したゴム組成物、さら

11

に、これに補強剤を配合したゴム組成物として用いることができる。

【0038】ジエン系ゴム（B）のポリスチレン換算重量平均分子量M_wは2,000～90,000、好ましくは5,000～70,000、より好ましくは10,000～50,000である。M_wが低すぎると耐摩耗性に劣る。逆に、M_wが高すぎると、分子量の低いジエン系ゴムに期待される軟化剤としての添加効果（未架橋の配合物の低粘度化や架橋後のゴム組成物の低硬度化など）が得られない。

【0039】ジエン系ゴム（A）の1,4-結合量Xと、ジエン系ゴム（B）の1,4-結合量Yの比は、特に限定されないが、Y/Xが、好ましくは0.2～1.4、より好ましくは0.4～1.1、特に好ましくは0.6～1である。Y/Xが大きすぎると強度特性や耐摩耗性が劣る場合があり、小さすぎると製造が困難になる。ここで、ジエン系ゴムの1,4-結合量とは、ジエン系ゴム中の、1,4-結合した共役ジエン単量体単位の、全単量体単位に対するモル比である。ジエン系ゴム（B）の具体例としては、ジエン系ゴム（A）と同様に、前述のような共役ジエン単量体の単独重合体および共役ジエン単量体とこれと共に重合可能な他の単量体との共重合体が挙げられる。また、ジエン系ゴム（B）は、ジエン系ゴム（A）の場合と同様な手法によって末端変性したものであってもよい。

【0040】ジエン系ゴム（B）の製造方法は、上記のように分子量が比較的低い重合体が得られれば、格別限定されることはなく、ジエン系ゴム（A）の場合と同様な重合方法によればよい。ジエン系ゴム（B）の配合量は、ジエン系ゴム（A）100重量部に対し、5～200重量部、好ましくは10～100重量部、より好ましくは30～60重量部である。ジエン系ゴム（B）の配合量が少なすぎると、期待する軟化剤としての効果が出現せず、逆に、多すぎるとゴムの製造が困難となる。ジエン系ゴム（B）は単独で配合しても、2種以上を配合してもよい。

【0041】ゴム用伸展油としては、一般にジエン系ゴムに用いられる鉱物油や合成油が用いられる。鉱物油としては、アロマオイル、ナフテンオイル、パラフィンオイルなどが挙げられる。伸展油のASTM D 3238に記載の測定法によるアロマ炭素含有量（CA%）は好ましくは5%以上、より好ましくは15%以上であり、パラフィン炭素含有量（CP%）は好ましくは70%以下、より好ましくは60%以下、特に好ましくは50%以下である。CA%が小さすぎたりCP%が大きすぎたりすると、ジエン系ゴム組成物の引張強度、耐摩耗性が不十分となる場合がある。また、IP 346の方法による多環芳香族の含有量は3%未満であることが好ましい。

【0042】ゴム用伸展油の配合量は、ジエン系ゴム

10

（A）100重量部に対し、5～200重量部、好ましくは10～100重量部、より好ましくは30～60重量部である。伸展油の配合量が少なすぎると、混練時に軟化剤としての効果が出現せず、逆に、多すぎるとゴムの製造が困難となる。ゴム用伸展油は単独で配合しても、2種以上を配合してもよい。ただし、ジエン系ゴム（B）とゴム用伸展油の両者を配合する場合、両者の配合量は、ジエン系ゴム（A）100重量部に対し、それぞれ5重量部以上、両者の合計量が200重量部以下であることが好ましい。

【0043】ジエン系ゴム（A）にジエン系ゴム（B）および／またはゴム用伸展油を配合してゴム組成物を製造するに際し、ジエン系ゴム（A）およびジエン系ゴム（B）は、いずれも、固体状態または溶液状態で混合することができる。固体状態での混合は、重合体溶液から分離し乾燥して得られる重合体をバンバリー、ロール、スクリュー押出機などの混合機を用いて行うことができる。

20

【0044】溶液状態での混合は、ジエン系ゴム（A）とジエン系ゴム（B）いずれか一方の重合工程で得られた反応停止後の重合体溶液に、他方の重合体ゴムを固体状態で添加混合する、または、両者をそれぞれ重合工程で得られた反応停止後の重合体溶液を添加混合することにより行なうことができる。後者の反応停止後の重合体溶液同志を混合する方法が好ましい。ゴム用伸展油を配合する方法としては、ジエン系ゴム（A）を含む重合反応停止後のゴム溶液、または、該ゴム溶液と、ジエン系ゴム（B）を含む重合反応停止後のゴム溶液との混合液に、ゴム用伸展油を添加し、溶液状態で攪拌混合する方法が採用できる。

30

【0045】ジエン系ゴム（A）を含む重合反応停止後のゴム溶液と、ジエン系ゴム（B）を含む重合反応停止後のゴム溶液、および／またはゴム用伸展油を、溶液状態で攪拌混合するには、所定の容器（タンク類）に各混合成分を所定の割合にあるように移送し、好ましくは攪拌装置にて攪拌しながら、混合することができる。混合後の重合体濃度は、格別制限はないが、通常5～70重量%、好ましくは10～50重量%、より好ましくは10～30重量%の範囲である時に、スチームストリッピング時の凝集性が良好となり好適である。ジエン系ゴム（A）を含むゴム溶液と、ジエン系ゴム（B）を含むゴム溶液、および／またはゴム用伸展油との混合液を、スチームストリッピング処理する場合は、スチームストリッピング処理前に、例えば、ゴム用伸展油添加工程において、分散剤を添加することが好ましい。特に、互着しやすいジエン系ゴム（B）を含む混合液では、分散剤の添加は有効であって、凝固後のクラムの互着が防止され、操業が円滑になる。

40

【0046】本発明のゴム組成物には、良好な加工性を維持したまま、良好な引張強度および耐摩耗性を有する

ゴム架橋物が得られる限り、ジエン系ゴム（A）およびジエン系ゴム（B）以外のジエン単位含有ゴム（C）を含有せしめてもよい。ジエン単位含有ゴム（C）の具体例としては、天然ゴム、合成ポリイソブレン、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-イソブレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体の部分水素添加物、イソブチレン-イソブレン共重合体ならびにエチレン-ブロピレン-ジエン共重合体、およびそれらの混合物が挙げられる。これらのゴムは予め伸展油によって油展された状態で用いてもよい。

【0047】なかでも、乳化重合または溶液重合によつて製造されるスチレン単位0～60重量%、好ましくは5～50重量%、より好ましくは15～45重量%を含有するスチレン-ブタジエン共重合体が好ましい。ジエン単位含有ゴム（C）の配合量は、ジエン系ゴム（A）100重量部に対し、500重量部以下、好ましくは400重量部以下である。

【0048】本発明のゴム組成物は、さらに、本発明の効果を損なわない範囲において、ジエン単位を有さないアクリルゴム、エピクロロヒドリンゴム、ポリエーテル、フッ素ゴム、シリコンゴム、エチレン-ブロピレンゴムおよびウレタンゴムなどを含んでもよい。

【0049】本発明のゴム組成物は、補強剤を含有することができる。補強剤としてはシリカおよびカーボンブラックが好ましく用いられる。また、シリカとカーボンブラックの両者を用いてもよい。補強剤の配合量は、ジエン系ゴムの合計100重量部（ジエン系ゴムとして、ジエン系ゴム（A）のみを含むときはその量100重量部；ジエン系ゴム（A）と、ジエン系ゴム（B）および／または上記ジエン単位含有ゴム（C）とを含むときは、これらのゴムの合計100重量部）に対し、通常10～200重量部、好ましくは20～150重量部、より好ましくは40～100重量部である。カーボンブラックとシリカを併用するときは、その合計が10～200重量部となるように用いることが好ましい。

【0050】シリカとしては、特に限定されないが、乾式法ホワイトカーボン、湿式法ホワイトカーボン、コロイダルシリカ、および特開昭62-62838号公報に開示されている沈降シリカなどが挙げられる。これらの中でも、含水ケイ酸を主成分とする湿式法ホワイトカーボンが好ましい。また、カーボンブラック表面にシリカを担持させたカーボン-シリカ デュアル・フェイズ・フィラーを用いてもよい。これらのシリカは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0051】窒素吸着比表面積（BET法）によるシリカの比表面積は、好ましくは50～400m²/g、より好ましくは100～220m²/g、特に好ましくは

120～190m²/gである。この範囲であると、機械的特性、耐摩耗性および低発熱性などに優れる。なお、窒素吸着比表面積は、ASTM D3037-81に準じBET法で測定される値である。シリカのpHは、酸性、つまりpH7未満であることが好ましく、pH5～6.9であることがより好ましい。

【0052】シリカとともにシランカップリング剤を添加すると、低発熱性および耐摩耗性がさらに改善される。シランカップリング剤は、特に限定されないが、ビニルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)テトラスルフィド、ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)ジスルフィド、および特開平6-248116号公報に記載されているγ-トリメトキシシリルプロピルジメチルチオカルバミルテトラスルフィド、γ-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルテトラスルフィドなどのテトラスルフィド類などを挙げることができる。

20 20 混練時のスコーチを避けるためには、一分子中に含まれる硫黄が4個以下のシランカップリング剤が好ましい。

【0053】これらのシランカップリング剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができます。シリカ100重量部に対するシランカップリング剤の配合量は好ましくは0.1～30重量部、より好ましくは0.5～20重量部、特に好ましくは1～15重量部である。

【0054】カーボンブラックとしては、特に限定されないが、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、グラファイトなどが挙げられる。これらの中でも、ファーネスブラックが好ましく、その具体例としては、SAF、ISAF、ISAF-HS、ISAF-LS、IISAF-HS、HAF、HAF-HS、HAF-LS、FEPなどが挙げられる。これらのカーボンブラックは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0055】カーボンブラックの窒素吸着比表面積(N₂SA)は、好ましくは5～200m²/g、より好ましくは80～130m²/gである。また、カーボンブラックのジブチルフタレート(DBP)吸着量は、好ましくは5～300m¹/100g、より好ましくは80～160m¹/100gである。これらの値が上記の範囲であると特に機械的特性および耐摩耗性に優る。

【0056】さらに、カーボンブラックとして、特開平5-230290号公報に開示されているセチルトリメチルアンモニウムプロマイド(CTAB)の吸着比表面積が110～170m²/gであり、165MPaの圧力で4回繰り返し圧縮を加えた後のDBP(24M4D

B P) 吸油量が 110~130 ml/100 g であるハイストラクチャーカーボンブラックを用いると、耐摩耗性が改善される。

【0057】本発明のゴム組成物には、上記成分以外に、常法に従って、架橋剤、架橋促進剤、架橋活性化剤、老化防止剤、活性剤、プロセス油、可塑剤、滑剤、充填剤などの配合剤をそれぞれ必要量添加することができる。

【0058】架橋剤としては、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄などの硫黄；一塩化硫黄、二塩化硫黄などのハロゲン化硫黄；ジクミルペーオキシド、ジターシャリブチルペーオキシドなどの有機過酸化物；p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシムなどのキノンジオキシム；トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、4, 4'-メチレンビス- α -クロロアニリンなどの有機多価アミン化合物；メチロール基をもったアルキルフェノール樹脂；などが挙げられ、これらの中でも、硫黄が好ましく、粉末硫黄がより好ましい。これらの架橋剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いられる。全ゴム成分100重量部に対する架橋剤の配合量は、低発熱性、機械的特性および耐摩耗性の見地から、好ましくは0.1~1.5重量部、より好ましくは0.5~5重量部である。

【0059】架橋促進剤としては、N-シクロヘキシリ-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N, N'-ジジソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドなどのスルフェンアミド系架橋促進剤；ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルビグアニジンなどのグアニジン系架橋促進剤；ジエチルチオウレアなどのチオウレア系架橋促進剤；2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩などのチアゾール系架橋促進剤；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィドなどのチウラム系架橋促進剤；ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛などのジチオカルバミン酸系架橋促進剤；イソプロピルキサントゲン酸ナトリウム、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛、ブチルキサントゲン酸亜鉛などのキサントゲン酸系架橋促進剤；などの架橋促進剤が挙げられる。これらの架橋促進剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いられるが、スルフェンアミド系架橋促進剤を含むものが特に好ましい。全ゴム成分100重量部に対する架橋促進剤の配合量は、好ましくは0.1~1.5重量部、より好ましくは0.5~5重量部である。

【0060】架橋活性化剤としては、例えば、ステアリ

ン酸などの高級脂肪酸や酸化亜鉛などを用いることができる。酸化亜鉛は、表面活性の高い粒度5 μm以下のものが好ましく、例えば、粒度が0.05~0.2 μmの活性亜鉛華や0.3~1 μmの亜鉛華などを挙げることができる。また、酸化亜鉛としては、アミン系の分散剤や湿润剤で表面処理したものなどを用いることができる。架橋活性化剤の配合割合は適宜選択されるが、全ゴム成分100重量部に対する高級脂肪酸の添加量は、好ましくは0.05~1.5重量部、より好ましくは0.5~5重量部であり、酸化亜鉛の添加量は、好ましくは0.05~1.0重量部、より好ましくは0.5~3重量部である。

【0061】プロセス油としては、鉱物油および合成油が用いられる。鉱物油としては、アロマオイル、ナフテンオイル、パラフィンオイルなどが通常用いられる。その他の配合剤としては、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、シリコーンオイルなどの活性剤；炭酸カルシウム、タルク、クレー、水酸化アルミニウムなどの充填剤；樹脂などの粘着付与剤；ワックスなどが挙げられる。

【0062】本発明のゴム組成物は、常法に従って各成分を混練することにより得ることができる。例えば、架橋剤と架橋促進剤を除く配合剤とゴム成分を混練後、その混練物に架橋剤と架橋促進剤を混合してゴム組成物を得ることができる。架橋剤と架橋促進剤を除く配合剤とゴム成分の混練温度は、好ましくは80~200°C、より好ましくは120~180°Cであり、その混練時間は、好ましくは30秒~30分である。架橋剤と架橋促進剤の混合は、通常100°C以下、好ましくは80°C以下まで冷却後に行われる。

【0063】本発明のゴム組成物は、通常、ゴム架橋物として使用される。架橋方法は、特に限定されず、架橋物の形状、大きさなどに応じて選択すればよい。金型中に架橋性ゴム組成物を充填して加熱することにより成形と同時に架橋してもよく、予め成形しておいた架橋性ゴム組成物を加熱して架橋してもよい。架橋温度は、好ましくは120~200°C、より好ましくは140~180°Cであり、架橋時間は、通常、1~120分程度である。

【実施例】以下に、製造例、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。以下における部および%は、断りのない限り重量基準である。なお、各種の物性の測定は、下記の方法に従って行った。

【0065】(1) 重合体中の結合スチレン量およびビニル結合単位含量：¹H NMRで測定した。

(2) ムーニー粘度：ゴム成分のムーニー粘度 (ML₁₊₄, 100°C) は、JIS K 6300に準じて測定した。

(M_n) およびピークトップ分子量 (M_p) : ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ (G P C) で測定し、標準ポリスチレン換算のM_w、M_p、M_w/M_n およびM_w/M_p を求めた。G P C はH L C - 8 0 2 0 (東ソー社製) で、カラムとしてGMH-H R-H (東ソー社製) を二本連結したものを用い、検出は、示差屈折計R I - 8 0 2 0 (東ソー社製) を用いて行った。

【0066】(4) ゴム架橋物の機械的特性: ゴム架橋物の引張強度は、J I S K 6 3 0 1 に準じて3 0 0 % 伸張時応力を測定した。この値は大きいほど好ましい。

(5) 耐摩耗指数: J I S K 6 2 6 4 に準じて、ピコ摩耗試験を行った。耐摩耗指数が大きいほど、耐摩耗性に優れる。

(6) 混練電力: バンバリーミキサーによる混練時の総所要電力を測定した。この値が小さいほど加工性に優れる。

(7) ブラックインコーポレーションタイム (B I T) バンバリーミキサーによる混練時の電力変化曲線において、補強剤投入から第2ピークまでの時間を測定した。カーボンブラックなどの補強剤を一度に投入すると2つのピークをもつ電力-時間曲線が得られる。この第2のピーク付近で遊離の補強剤が実質的に消失することから、投入から第2のピーク付近までの時間がB I Tと称され、カーボンブラックなどの補強剤の混入速度の目安、すなわちゴム組成物の加工性の目安とされている。この値が小さい程加工性に優れる。

【0067】ジエン系ゴム (A) および比較例ジエン系ゴムの製造

実施例1 (重合体 a)

攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサン4,000部、スチレン190部、1,3-ブタジエン510部およびテトラメチルエチレンジアミン2.0部を仕込んだ後、系中の触媒失活成分が無くなるまでn-ブチルリチウムを添加し処理した。次いで重合活性触媒成分としてn-ブチルリチウム0.092部を加え、45℃で重合を開始した。重合開始30分後 (この時点での重合転化率は追添加する単量体も含めた全単量体に対して23%) に、重合活性末端の25モル%が失活するように水を加え調製した残部のスチレン60部と1,3-ブタジエン240部の混合物を90分間かけて連続的に添加した。添加終了時の重合転化率は80%であった。重合転化率が100%になったことを確認してから、テトラメトキシシラン0.013部を添加して30分間反応させ、メタノール0.09部を添加して重合を停止し、重合体 a の溶液を得た。重合時の最高到達温度は65℃であった。重合体 a の分子量、構造を表1に示す。

【0068】実施例2 (重合体 b)

重合活性末端の30モル%が失活するように水を加え調製した残部スチレンと1,3-ブタジエンの混合物を、重合開始30分後に添加した他は、実施例1と同様に重

合を行い、重合体 b の溶液を得た。添加終了時の重合転化率は76%であった。重合体 b の分子量、構造を表1に示す。

【0069】実施例3 (重合体 c)

重合活性末端の23モル%が失活するようにN-メチル-ε-カプロラクタムを (水に代えて) 加えた他は、実施例1と同様に重合を行い、重合体 c の溶液を得た。添加終了時の重合転化率は82%であった。重合体 c の分子量、構造を表1に示す。

【0070】実施例4 (重合体 d)

攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサン4,000部、スチレン320部、1,3-ブタジエン380部およびテトラメチルエチレンジアミン0.14部を仕込んだ後、系中の触媒失活成分が無くなるまでn-ブチルリチウムを添加し処理した。次いで重合活性触媒成分としてn-ブチルリチウム0.092部を加え、45℃で重合を開始した。重合開始30分後 (この時点での重合転化率は追添加する単量体も含めた全単量体に対して24%) に、重合活性末端の25モル%が失活するように4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンを加え調製した残部のスチレン30部と1,3-ブタジエン270部との混合物を90分間かけて連続的に添加した。添加終了時の重合転化率は78%であった。重合転化率が100%になったことを確認してから、テトラメトキシシラン0.020部を添加して、30分間反応させ、メタノール0.09部を添加して重合を停止し、重合体 d の溶液を得た。重合時の最高到達温度は65℃であった。重合体 d の分子量、構造を表1に示す。

【0071】比較例1 (重合体 e)

攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサン4,000部、スチレン250部、1,3-ブタジエン750部およびテトラメチルエチレンジアミン2.0部を仕込んだ後、系中の触媒失活成分が無くなるまでn-ブチルリチウムを添加し処理した。次いで重合活性触媒成分としてn-ブチルリチウム0.092部を加え、45℃で重合を開始した。重合転化率が100%になったことを確認してから、メタノール0.09部添加して重合を停止し、重合体 e の溶液を得た。重合時の最高到達温度は65℃であった。重合体 e の分子量、構造を表1に示す。

【0072】比較例2 (重合体 f)

攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサン4,000部、スチレン190部、1,3-ブタジエン510部およびテトラメチルエチレンジアミン1.1部を仕込んだ後、系中の触媒失活成分が無くなるまでn-ブチルリチウムを添加し処理した。次いで重合活性触媒成分としてn-ブチルリチウム0.23部を加え、45℃で重合を開始した。重合開始20分後 (この時点での重合転化率は追添加する単量体も含めた全単量体に対して33%) に、重合活性末端の7モル%が失活するように水を

加え調製した残部のスチレン60部と1,3-ブタジエン240部の混合物を60分間かけて連続的に添加した。添加終了時の重合転化率は8.5%であった。重合転化率が100%になったことを確認してから、テトラメトキシシラン0.11部添加して、30分間反応させ、メタノール0.25部添加して重合を停止し、重合体重合体fの溶液を得た。重合時の最高到達温度は65°Cであった。重合体fの分子量、構造を表1に示す。

【0073】比較例3 (重合体g)

攪拌機付きオートクレーブを3基連結し、スチレンと1,3-ブタジエンの混合物(重量比25:75)100部当たり、シクロヘキサンを670部、テトラメチルエチレンジアミン0.17部、n-ブチルリチウム0.034部、および1,2-ブタジエンを重合活性末端の7モル%が失活するように加え、オートクレーブ1基当たりの平均滞留時間が2時間になるように連続的に供給し重合させた。1基目のオートクレーブは55°C、2基目のオートクレーブは70°Cに維持した。3基目のオートクレーブでテトラメトキシシラン0.16部を添加し、反応終了後、停止剤としてメタノールを0.5部の割合で添加し、重合体gの溶液を得た。重合体gの分子量、構造を表1に示す。

【0074】比較例4 (重合体h)

攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサン4,000部、スチレン320部、1,3-ブタジエン380部およびテトラメチルエチレンジアミン0.31部を仕込んだ後、系中の触媒失活成分が無くなるまでn-ブチルリチウムを添加し処理した。次いで重合活性触媒成分としてn-ブチルリチウム0.21部を加え、45°Cで重合を開始した。重合開始20分後(この時点での重合転化率は追添加する単量体も含めた全単量体に対して31%)に、重合活性末端の8モル%が失活するように水を加え調整した残部のスチレン30部と1,3-ブタジエン270部の混合物を60分間かけて連続的に添加した。添加終了時の重合転化率は8.4%であった。重合転化率が100%になったことを確認してから、テトラメトキシシラン0.125部添加して、30分間反応さ

* 比較例3は連続重合

表1. ゴムの構造

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3*	比較例4	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4
ゴムの構造												
試料名	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l
スチレン含量(%)	25	25	25	35	25	25	25	35	45	45	35	25
ビニル結合割合(%)	60	61	60	40	59	60	60	42	51	52	40	65
M _p (万)	94.7	104.9	86.5	92.3	77.4	136.1	64.7	157.9	—	—	—	—
M _w (万)	85.5	84.8	74.9	88.5	85.0	87.8	97	99.2	0.72	3.1	1.7	3.1
M _w /M _n	1.89	2.14	1.85	1.78	1.02	1.54	2.60	1.58	1.03	1.04	1.03	1.07
M _w /M _p	0.90	0.81	0.87	1.07	0.91	0.84	1.50	0.63	—	—	—	—

*せ、メタノール0.2部添加して重合を停止し、重合体hの溶液を得た。重合時の最高到達温度は65°Cであった。重合体hの分子量、構造を表1に示す。

【0075】低分子量ジエン系ゴム(B)の製造

製造例1 (重合体i)

攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサン4,000部、スチレン23部、1,3-ブタジエン28部およびテトラメチルエチレンジアミン44部を仕込んだ後、n-ブチルリチウム20部を加え、40°Cで重合を開始した。重合開始5分後に、残部のスチレン427部と1,3-ブタジエン522部の混合物を90分間かけて連続的に添加した。添加終了時の重合転化率は93%であった。重合転化率が100%になったことを確認してから、メタノール20部添加して重合を停止し、重合体iの溶液を得た。重合時の最高到達温度は55°Cであった。重合体iの分子量、構造を表1に示す。

【0076】製造例2 (重合体j)

テトラメチルエチレンジアミン6.0部、n-ブチルリチウム3.3部に変更した他は製造例1と同様に重合を行い、重合体jの溶液を得た。重合体重合体jの分子量、構造を表1に示す。

【0077】製造例3 (重合体k)

仕込みのスチレンを23部、1,3-ブタジエン37部、残部のスチレン327部と1,3-ブタジエン613部にテトラメチルエチレンジアミン9.3部、n-ブチルリチウム8.5部に変更した他は製造例1と同様に重合を行い、重合体重合体kの溶液を得た。重合体重合体kの分子量、構造を表1に示す。

【0078】製造例4 (重合体l)

仕込みのスチレンを14部、1,3-ブタジエン36部、残部のスチレン236部と1,3-ブタジエン714部に変更した他は製造例2と同様に重合を行い、重合体lの溶液を得た。重合体lの分子量、構造を表1に示す。

【0079】

【表1】

【0080】ゴム組成物および架橋物の製造

実施例5、比較例5~6

実施例1で得た重合体aの溶液のゴム分100部に対し、2,4-ビス(n-オクチルチオメチル)-6-メ

チルフェノールを0.23部添加してから30分間攪拌混合した。次いでプロセス油(フレックスM:富士興産社製;CA43%)を37.5部添加し、10分間攪拌混合してから、スチームストリッピング法により重合体

の回収を行い、ロールにかけて脱水し、さらに熱風乾燥機にて重合体の乾燥を行い、ゴム組成物を得た。なお、ストリッピングに用いる水に対して、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエーテル（エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとのブロック共重合体）を20 ppmになるように添加し、ストリッピングに用いる水に対して、クラム状のゴム組成物の濃度は、5%になるようにした。

【0081】容量250mlのバンパリーミキサー中（東洋精機製作所社製ラボプラスミルC型に装着したバンパリーミキサーBR250）で、上記で得たゴム組成物150部を30秒素練りし、次いでカーボンブラック（シースト6、東海カーボン社製）80部、酸化亜鉛（亜鉛華#1、本荘ケミカル社製、粒度0.4μm）3部、ステアリン酸2部、および老化防止剤（ノクラック6C（6PPD）、大内新興社製）2部を添加して、80℃を開始温度として3.5分間混練し、混練電力およびBITを測定した。得られた混合物に、硫黄1.4部および架橋促進剤（N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド（CBS）1.2部とジフェニルグアニジン（DPG）0.3部の混合物）を添加して50℃のオープンロールで混練した後、160℃で30分間プレス架橋して試験片を作製し、各物性を測定した。比較例5および比較例6においては、ゴム分として重合体aに代えて、それぞれ重合体eおよび重合体fを用いた他は上記実施例5と同様にして、ゴム組成物を調製し、架橋して試験片を作製し、各物性を測定した。結果を表2に示す。なお、測定値は比較例5を100とする指標で表した。

【0082】

【表2】

表2. ゴム組成物の配合と物性(1)

	実施例5	比較例5	比較例6
ゴム組成物の製造			
高分子量ゴム(種類)	a	e	g
部	100	100	100
低分子量ゴム(種類)	—	—	—
部	—	—	—
伸展油(部)	37.5	37.5	37.5
配合			
カーボンブラック(部)	80	80	80
酸化亜鉛	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2
老化防止剤	2	2	2
硫黄	1.4	1.4	1.4
CBS	1.2	1.2	1.2
DPG	0.3	0.3	0.3
物性			
混練電力	84	100	83
BIT	70	100	77
300%伸張時応力	105	100	68
耐摩耗指数	136	100	102

【0083】表2に示されるように、ジェン系ゴムに伸展油を配合した系では、ジェン系ゴムとして本発明のジェン系ゴム（重合体a）を用いた場合は、加工性、引張強度および耐摩耗性いずれも良好であるが、Mw/Mnが小さすぎるジェン系ゴム（重合体e）を用いた場合は加工性および耐摩耗性に劣り、また、Mw/Mnが大きすぎ、かつMw/Mpが大きすぎるジェン系ゴム（重合体f）を用いた場合は引張強度および耐摩耗性に劣る。

【0084】実施例6

実施例1で得た重合体aの溶液のゴム分100部に対し、製造例1で得た重合体iの溶液のゴム分37.5部を溶液状態で攪拌機付き容器中に移送し、2,4-ビス(n-オクチルチオメチル)-6-メチルフェノール0.23部を添加してから30分間攪拌混合した。次いでプロセス油（フレックスM）を12.5部添加し、10分間攪拌混合してから、スチームストリッピング法により重合体の回収を行い、ロールにかけて脱水し、さらに熱風乾燥機にて重合体の乾燥を行い、ゴム組成物を得た。なお、ストリッピングに用いる水に対して、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエーテルを20ppmになるように添加し、ストリッピングに用いる水に対して、クラム状のゴム組成物の濃度は、5%になるようにした。

【0085】容量250mlのバンパリーミキサー中（BR250）で、上記で得たゴム組成物150部を30秒素練りし、次いでカーボンブラック（シースト7HM、東海カーボン社製）95部、酸化亜鉛（亜鉛華#1）3部、ステアリン酸2部、および老化防止剤（6PPD）2部を添加して、80℃を開始温度として3.5分間混練し、混練電力およびBITを測定した。得られた混合物に、硫黄1.5部および架橋促進剤（CBS1.2部とDPG0.3部の混合物）を添加して50℃のオープンロールで混練した後、160℃で30分間プレス架橋して試験片を作成し、各物性を測定した。結果を表3に示す。

【0086】実施例7～9、比較例7～10
表3記載の割合で実施例6と同様にしてゴム組成物を調製し、架橋して試験片を作成し、各特性を測定した。結果を表3に示す。なお、測定値は比較例7を100とする指標で表した。

【0087】

【表3】

23

表3. ゴム組成物の配合と物性(2)

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
ゴム組成物の製造								
高分子量ゴム(種類)	a	b	a	c	e	f	f	g
部	100	100	100	100	100	100	100	100
低分子量ゴム(種類)	i	i	j	i	i	i	k	i
部	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5
伸展油(部)	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
配合(部)								
カーボンブラック	95	95	95	95	95	95	95	95
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
CBS*	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
DPG**	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
物性								
混練電力	80	81	84	85	100	85	83	76
BIT	72	74	74	77	100	72	73	84
300%伸張時応力	100	103	127	108	100	78	68	70
耐摩耗指数	138	140	147	140	100	125	108	113

* 架橋促進剤:N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルファンアミド

** 架橋促進剤:ジフェニルグアニジン

【0088】表3に示されるように、高分子量ジエン系ゴムに低分子量ジエン系ゴムと伸展油とを配合した系では、高分子量ジエン系ゴムとして、本発明のジエン系ゴム（重合体a、重合体b、重合体c）を用いた場合は、加工性、引張強度および耐摩耗性いずれも良好であるが、 M_w/M_n が小さすぎるジエン系ゴム（重合体e）を用いた場合は加工性および耐摩耗性に劣り、 M_w/M_p が小さすぎるジエン系ゴム（重合体f）を用いた場合は引張強度に劣り、また、 M_w/M_n が大きすぎ、かつ M_w/M_p が大きすぎるジエン系ゴム（重合体g）を用いた場合は引張強度および耐摩耗性に劣る。

【0089】実施例10、比較例11

表4記載の割合で実施例6と同様にしてゴム組成物を調製した。容量250mlのバンパリーミキサー(BR250)中で、上記ゴム組成物150部を30秒素練りし、次いでシリカ(U1trassi-1-7000GR、デグッサ社製)53部とシランカップリング剤(Si69、デグッサ社製)6.4部を添加して、110°Cを開始温度として2分間混合後、シリカ27部、酸化亜鉛(亜鉛華#1)3部、ステアリン酸2部、および老化防止剤(6PPD)2部を添加し、さらに2分間混練し、混練電力を測定した。混練終了時の温度は150°Cであった。一旦室温まで冷却した後再度110°Cを開始温度として3分間混練し、得られた混合物に、硫黄1.4部および架橋促進剤(CBS1.8部とDPG1.7部の混合物)を添加して50°Cのオープンロールで混練した後、160°Cで30分間プレス架橋して試験片を作製し、各物性を測定した。結果を表4に示す。なお、測定値は比較例11を100とする指数で表した。

【0090】

【表4】

20

30

40

表4. ゴム組成物の配合と物性(3)

	実施例 10	比較例 11
ゴム組成物の製造		
高分子量ゴム(種類)	d	h
部	100	100
低分子量ゴム(種類)	i	i
部	50.0	50.0
伸展油(部)	0	0
配合		
シリカ(部)	80	80
シランカップリング剤(部)	6.4	6.4
酸化亜鉛	3	3
ステアリン酸	2	2
老化防止剤	2	2
硫黄	1.5	1.5
CBS	1.8	1.8
DPG	1.7	1.7
物性		
混練電力	100	100
300%伸張時応力	105	100
耐摩耗指数	108	100

【0091】表4に示されるように、高分子量ジエン系ゴムに低分子量ジエン系ゴムを配合した系では、高分子量ジエン系ゴムとして、本発明のジエン系ゴム（重合体d）を用いた場合は、加工性、引張強度および耐摩耗性いずれも良好であるが、 M_w/M_p が小さすぎるジエン系ゴム（重合体h）を用いた場合は引張強度および耐摩耗性に劣る。

【0092】実施例11、比較例12

実施例1で得た重合体aの溶液のゴム分40部（実施例11）または比較例1で得た重合体eの溶液のゴム分40部（比較例12）と、製造例2で得た重合体jの溶液のゴム分15部を溶液状態で攪拌機付き容器中に移送し、2,4-ビス(n-オクチルメチル)-6-メチルフェノール0.23部を加えて30分間攪拌混合した。実施例6と同様に回収、乾燥してゴム組成物を得た。次いで、バンパリーミキサー(BR250)中で、上記ゴム組成物に、スチレン-1-タジエン共重合体ゴム(スチレン含有量23.5%、伸展油27.3%含有；日

50

本ゼオン社製、ニポールSBR1712)82.5部を加えて30秒練りした。次いで、シリカ(Zeosil 11165MP、ローディア社製)45部およびシランカップリング剤(Si69)3.6部を添加して、110°Cを開始温度として2分間混合後、カーボンブラックN220(シースト6、東海カーボン社製)30部、酸化亜鉛(亜鉛華#1)3部、ステアリン酸2部および老化防止剤(6PPD)2部を加えて、さらに2分間混練し、混練電力を測定した。混練終了時の温度は150°Cであった。一旦室温まで冷却した後、再度110°Cを開始温度として3分間混練し、得られた混合物と、硫黄1.5部および架橋促進剤(CBS1.8部とDPG1.0部の混合物)を50°Cのオープンロールで混練した後、160°Cで30分間プレス架橋して試験片を作製し、各物性を測定した。測定値は比較例12を100とする指標で表した。結果を表5に示す。

【0093】

【表5】

表5. ゴム組成物の配合と物性(4)

	実施例 11	比較例 12
ゴム組成物の製造		
高分子量ゴム(種類) 部	^a 40	^e 40
低分子量ゴム(種類) 部	^j 15.0	^j 15.0
伸展油(部)	0	0
SBR(部)*	82.5	82.5
配合		
シリカ(部)	45	45
カーボンブラック(部)	30	30
シランカップリング剤(部)	3.6	3.6
酸化亜鉛	3	3
ステアリン酸	2	2
老化防止剤	2	2
硫黄	1.5	1.5
CBS	1.8	1.8
DPG	1	1
物性		
混練電力	93	100
300%伸張時応力 (St 含量23.5重量%、伸展油27.3%含有)	105	100
耐摩耗指数	115	100

*SBR:日本ゼオン製ニポールSBR1712
(St 含量23.5重量%、伸展油27.3%含有)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

C 0 8 K 3/36
C 0 8 L 9/00
// B 2 9 K 9:00
105:06
105:24

F I

C 0 8 K 3/36
C 0 8 L 9/00
B 2 9 K 9:00
105:06
105:24

テマコード(参考)

(72) 発明者 小松 正明

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号
日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 高瀬 一浩

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株
式会社平塚製造所内

Fターム(参考) 4F203 AA46A AB11 AH20 DA01
DB01 DC01 DL10
4J002 AC02W AC02X AC03W AC03X
AC08W AC08X AC09W AC09X
AE05Y BC05W BC05X DA036
DJ016 FD016 GN01
4J011 AA05 HA03 HB13 HB16 NA13
NA17 NA19 NA24 NA29 NB02
NB05 NC02
4J100 AB02Q AB03Q AB04Q AB07Q
AS01P AS02P AS03P AS04P
AS07P BA31Q DA01 DA04
FA06 JA29